Das Verhalten von Sol- und Gelkautschuk gegen Chlorwasserstoff und gegen Dirhodan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
(ausgeführt an der Universität Erlangen)

vorgelegt von
Hermann Stärk
aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1929.

Kallmünz
Buchdruckerei von Michael Laßleben.
1930

30:122

Das Verhalten von Sol- und Gelkautschuk gegen Chlorwasserstoff und gegen Dirhodan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
(ausgeführt an der Universität Erlangen)

vorgelegt von

Hermann Stärk

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1929.

Kallmünz
Buchdruckerei von Michael Laßleben.
1930

Referent: Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer.

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt vom Juni 1927 bis Mai 1929 im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Pummerer, dem ich die Anregung dazu verdanke und auch hier meinen ergebensten Dank aussprechen möchte für die liebenswürdige Förderung und Beratung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. 6

Theoretischer Teil:

A. Die Kautschukhydrochloride 7
1. Die Chlorwasserstoffreaktion der Kautschukkomponenten 7
2. Thermische Dissoziation von Kautschukhydrochloriden 10
B. Die Reaktion des freien Rhodans mit Kautschuk und Guttapercha 11
1. Das Kautschukrhodanid 11
2. Das Guttapercharhodanid 16
C. Rhodanometrisch-massanalytische Untersuchungen an Kautschuk und Guttapercha 17
Die Rhodanometrie nach der Methode von Kaufmann 17
Die Anwendung der Rhodanometrie auf Kautschukpräparate 18
1. Rhodantitration von Kautschuk aus alkaligereinigtem Latex 20
2. Rhodantitration von Crêpe-Kautschuk 21
3. Rhodantitration von Guttapercha 22
D. Das Guttaperchatetranitromethanat 24
E. Die Reaktion von schwefliger Säure mit Kautschuk 26

Praktischer Teil:

A. Die Kautschukhydrochloride 27
1. Darstellung von Kautschukhydrochloriden verschiedener Kautschuke, Versuche 1.—12. 27
2. Thermische Dissoziation von Kautschukhydrochloriden 29
B. Die Rhodanreaktion 30
1. Das Kautschukrhodanid 30
2. Das Guttapercharhodanid 34
C. Die Ausführung der rhodanometrischen Bestimmungen 34
1. Rhodantitrationen von Kautschuk aus alkaligereinigtem Latex 36
2. Rhodantitration von Crêpe-Kautschuk 37
3. Rhodantitration von Guttapercha 38
D. Darstellung des Guttaperchatetranitromethanats 39
E. Die Schwefligsäurereaktion von Kautschuk 39
Zusammenfassung. 40

schiede ergeben würden, die bezüglich der Konstitutionsaufklärung des Kautschukkohlenwasserstoffes gegebenenfalls Dienste leisten könnten. Pahl hat seine Versuche nur auf den Total- und Solkautschuk ausgedehnt und dabei festgestellt, daß diese beiden Kautschuke sich bei dieser Reaktion völlig gleich verhielten. Er erhielt beim Totalkautschukhydrochlorid einen Cl-Wert von 31,84 % und beim Solkautschukhydrochlorid einen solchen von 31,48%, zwei Werte, die keinen nennenswerten Unterschied aufweisen und somit auch keinen Rückschluß auf eine Unterschiedlichkeit in dieser Hinsicht zulassen.

Ich habe nun diese Untersuchungen fortgesetzt und vor allem auch die ätherunlösliche Gelkautschukkomponente einbezogen. Dabei habe ich mich wie Pahl der Methode von Hinrichsen, Quensell und Kindscher[12] bedient und ließ auf das zu untersuchende Kautschukpräparat in Chloroformlösung mehrere Stunden trockenen Chlorwasserstoff einwirken mit darauffolgendem Fällen des Reaktionsproduktes durch absoluten Alkohol. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether und Trocknen wurden die Produkte analysiert. In dem Bestreben nun, in der Chlorwasserstoffreaktion eine Reaktion zu finden, die einmal zur Charakterisierung der beiden Kautschukkomponenten, sowie auch der Kautschuke verschiedener Herkunft dienen könnte, hatte ich es in erster Linie darauf abgesehen, durch Variieren der Versuchsbedingungen ein Verfahren zu finden, das reproduzierbar möglichst hohe, dem theoretischen Wert von 33,92 % (berechn. $C_5 H_8 \cdot HCl$) naheliegende Cl-Werte zu erhalten gestatte. Die längstbekannte Tatsache, daß es ungeheuer schwierig, ja auch Glücksache ist, trotz peinlichster Versuchsbedingungen und größter Reinheit des Ausgangsmaterials, bei der Herstellung von Kautschukderivaten reproduzierbare Produkte zu gewinnen, deren Analysen auf wohldefinierte Verbindungen hinweisen, kann ich leider nur bestätigen durch meine experimentellen Erfahrungen bei der Chlorwasserstoffreaktion, wie auch bei der Rhodanreaktion und anderen.

Parallel zu den Versuchen von Pahl nun, der wie schon erwähnt, die Hydrochloride von Total- und Solkautschuk aus alkaligereinigtem Latex herstellte, verwendete ich zunächst einen Gelkautschuk gleicher Herkunft. Dabei gelangte ich zu einem Produkt mit 33,04 % Cl gegenüber den Pahl'schen Werten von 31,84 % Cl beim Total- und 31,48 % Cl beim Solkautschukhydrochlorid. Diesen meinen verhältnismäßigen hohen Cl-Wert beim Gelhydrochlorid konnte ich trotz aller Bemühungen nicht wieder erhalten. Der im praktischen Teil dieser Arbeit beschriebene 2. Versuch, bei dem die Reaktion bei 25° durchgeführt wurde und einen Cl-Wert von 32,15 % Cl ergab,

12. Ber. **46** II 1238 ‹1913›

zeigt, daß es günstiger ist, die Reaktion bei Eistemperatur durchzuführen. Auffallend war bei diesen beiden Versuchen, wie auch bei den folgenden, die schon nach kurzem Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die Chloroformlösung, erfolgende Homogenisierung der Kautschuklösung. Die vorher ausgesprochene Quellung mit völlig unebener Oberfläche war in den niedriger viskosen kolloidalen Lösungszustand übergegangen. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als nach dem Jsolieren des Produktes aus dieser Lösung dasselbe einen bedeutend geringeren Quellungsgrad zeigt, als der zur Reaktion verwendete Gelkautschuk selbst.

Jm 3. Versuch wurde wiederum Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex verwendet, der aus benzolischer Lösung mit Alkohol umgefällt war und sich so einer noch größeren Reinheit erfreute. Um zu vermeiden, daß der zur Fällung verwendete Alkohol dem gebildeten Hydrochlorkautschuk wieder etwas Chlorwasserstoff entreiße, habe ich denselben vorher mit Chlorwasserstoff bei Eistemperatur gesättigt. Diese Maßnahme zeitigte jedoch keinerlei Erfolg.

Beim 4. Versuch ließ ich den Gelkautschuk längere Zeit zur Lösung in Cloroform stehen, um so vielleicht eine erhöhte Desaggregation zu erreichen; gleichzeitig erhöhte ich die Einwirkungsdauer des Chlorwasserstoffstromes. Die Analyse ergab 31,98 % Cl.

Analog den Erfahrungen von Gündel [13], der bei erhöhter Kautschukkonzentration ein intensiveres Durchreagieren von Nitrosobenzol mit Kautschuk feststellen konnte, wendete ich im 5. beschriebenen Versuch eine 2%ige Gelkautschuklösung in Chloroform an. Das Ergebnis war ein Cl-Wert von 31,30%. Jn diesem Fall war die bei 1. und 2. beschriebene Beobachtung des Uebergangs vom Quellungs- in den Lösungszustand durch nur kurze Chlorwasserstoffeinwirkung besonders markant.

Statt der bisherigen Anwendung von trockenem Chlorwasserstoff lieferte feuchter Chlorwasserstoff [14] auch kein besseres Resultat (6. Vers.) wie auch das Trocknen des äthergewaschenen Präparates im trockenen Kohlensäurestrom und nicht wie bisher im Vakuum (7. Versuch).

Beim 8. Versuch verwendete ich ein besonders reines Präparat, nämlich einen warm aceton- und ätherextrahierten Smoked-sheets Solkautschuk mit einem Stickstoffgehalt von nur 0,05%. Das daraus gewonnene Hydrochlorid hatte einen Cl-Gehalt von nur 30,52%.

Zwei weitere Parallelversuche 9. und 10. ausgeführt mit einem Sol- und Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex weisen ebenso-

13. Phys. Med. Soc. Erlang. 60, 225
14. Luff-Schmelkes, die Chemie des Kautschuks

wenig in der Analyse eine Verschiedenheit untereinander auf, wie auch eine Wiederholung derselben im 11. und 12. Versuch.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die beiden Kautschukkomponenten gegenüber der Chlorwasserstoffreaktion sich chemisch gleich verhalten. Das Defizit des Chlorwertes gegenüber dem theoretischen Wert von 33,92%, das sich bei allen obigen Produkten ergibt, kann einmal dadurch hervorgerufen sein, daß bei der Isolierung des Hydrochlorides aller Vorsicht zum Trotz, sich Chlorwasserstoff teilweise wieder abspaltet. Zweitens ist es auch denkbar, daß Cyclisierungserscheinungen der Kautschukmoleküle die Schuld tragen, hervorgerufen durch die ziemlich heftige Wirkung des Chlorwasserstoffs, der ja konstitutionsverändernd wirkt, wie Harries und Fonrobert[15] durch den Ozonabbau des aus dem Kautschukhydrochlorid regenerierten α-Isokautschuks nachwiesen.

2. Thermische Dissoziation von Kautschukhydrochloriden.

Entsprechend den Versuchen von Weber[16] und Harries, wurde vergleichsweise die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus einem Sol- und einem Gelkautschukhydrochlorid untersucht.

Weber kam beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck von einem Hydrochlorkautschuk zu einem Derivat von 18% Cl, Harries arbeitete im Vakuum bei einer Temperatur von 100°, wobei der Chlorgehalt nach 20tägiger Erhitzung auf 12,3% herunterging. Dabei wurde in den letzten sechs Tagen nur mehr ein Abfall von 0,3% konstatiert. Bei meinen Versuchen wurden Kautschukhydrochloride von einem Gelkautschuk von Total aus alkaligereinigten Latex und einem Solkautschuk (1. Aetherfraktion) entsprechender Herkunft verwendet. Die Dissoziationsversuche wurden bei 100° und entgegen den früheren Versuchen im Hochvakuum durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß das Hydrochlorid aus Gelkautschuk den Chlorwasserstoff wesentlich langsamer abspaltet als das Hydrochlorid aus Solkautschuk. Nach 20 tägigem Erhitzen wurden folgende Cl-Werte gefunden:

Gelkautschukhydrochlorid Cl-11,23 %
Solkautschukhydrochlorid Cl-3,27 %

Nach einer weiteren Versuchsdauer von 10 Tagen ergaben sich nachstehende Werte:

Gelkautschukhydrochlorid Cl-5,35 %
Solkautschukhydrochlorid Cl-3,00 %

15. Ber. **46**, 736 (1913) 16. Ber. **33**, 779 (1913)

Das Solkautschukhydrochlorid zeigte nach den letzten 10 Tagen der Erhitzung den nur unbedeutenden Fall von 0,27 % gegenüber dem Gelkautschukhydrochlorid mit 5,88%.

Bei einem Cl-Wert von 3,00%, der als Endwert zu betrachten ist, dürfte etwa 16 Ipsoprenen noch 1 Mol HCl entsprechen (theoret. 3,22%.)

Nach der ersten Versuchdauer von 20 Tagen resultierten folgende Produkte:

Gelkautschukhydrochlorid — Zähe elastische Substanz von gelber Farbe.

Solkautschukhydrochlorid — Hornartiger Körper, der keine Spur mehr von Elastizität zeigt, doch hart und unpulverisierbar ist.

Nach der zweiten Versuchsdauer von weiteren 10 Tagen war das Gelhydrochlorid etwas zäher und weniger elastisch geworden mit lederbrauner Färbung. Das Solhydrochlorid wies keine weitere äußere Veränderung mehr auf. Die Produkte sind in Chloroform unlöslich, es tritt nur Quellung auf, die beim Gelhydrochlorid wesentlich stärker ist, als beim Solderivat.

Diese hier beobachtete wesentlich verzögerte Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Gelkautschukhydrochlorid gegenüber dem Solhydrochlorid dürfte wohl weniger in einem Unterschied chemisch-konstitutiver Natur zwischen dem Sol- und dem Gelkautschuk zu suchen sein, als vielmehr wahrscheinlich darin, daß der Gelkautschuk einen anderen kolloidchemischen Habitus besitzt als der Solkautschuk, der seiner Art nach das Herausdiffundieren des Halogenwasserstoffs bedeutend erschwert.

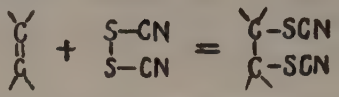
B. Die Reaktion des freien Rhodans mit Kautschuk und Guttapercha.

1. Das Kautschukrhodanid.

Auf der Suche nach einer Reaktion, die beim Kautschuk-Kohlenwasserstoff zu einem leichter löslichen, weniger kolloidalen und gesättigten Derivat führen sollte, das gegebenenfalls zur Molekulargewichtsbestimmung dienen könnte, wendete ich das freie Rhodan zur Reaktion mit Kautschuk an. Söderbeck[17] und Kaufmann[18] sowie Challenger[19] haben erstmalig gefunden, daß das freie Rhodan sich an ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen und auch an dreifache Bindungen addiert in analoger Weise wie das Brom und in vie-

17. Ann. **443**, 142 (1925)
18. Ber. deut. pharm. Ges. **33**, 139 (1923)
19. J. Chem. Soc. **123**, 1046 (1923)

len Fällen wohldefinierte, kristallisierte Additionsprodukte liefert, nach folgendem Schema:



Das freie Rhodan steht in seiner Wirksamkeit den Halogenen sehr nahe und kommt bei seiner Einfügung in die Reihe derselben unzweifelhaft zwischen das Brom und das Jod zu stehen, wie N. Bjerrum u. A. Kirschner[20] durch die Bestimmung des Normalpotentials gezeigt haben. Es wird also durch Brom aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt und macht seinerseits das Jod aus dessen Salzen frei.

Zur Darstellung des freien Rhodans habe ich nach der Methode von Söderbeck eine Lösung von Brom in trockenem Aether, Petroläther, Cloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unter Abkühlung auf darin suspendiertes Bleirhodanid einwirken lassen, wobei sich folgende Umsetzung vollzieht:

$$Br_2 + Pb\langle SCN\rangle_2 = Pb\,Br_2 + \langle SCN\rangle_2.$$

Die Polymerisationsfähigkeit des freien Rhodans ist eine oftmals sich sehr unangenehm auswirkende Eigenschaft. Die Geschwindigkeit derselben wächst mit der Temperatur und wird durch Belichtung und anwesende Fremdstoffe beschleunigt. Die Polymerisation selbst läuft sehr wahrscheinlich nach Untersuchungen von Kaufmann über lösliche Zwischenprodukte hinweg, nämlich dem Schwefeldicyan und dem Schwefeldirhodanid. Daß lösliche Zwischenprodukte vorhanden sein müssen, beweist auch die Tatsache, daß ich mehrmals bei der präparativen Herstellung von Kautschukrhodaniden in der Waschflüssigkeit des Produktes kaum noch Spuren von freiem Rhodan nachweisen konnte, nachdem ich anfänglich die doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Quantums an freiem Rhodan zusetzte und auch die Analyse des entstandenen Präparates keinen Ueberschuß an Schwefel und Stickstoff aufwies. Es mußten also lösliche Zersetzungsprodukte des Rhodans, die nicht mehr mit Jodkali reagieren in der Waschflüssigkeit gewesen sein.

Der sichtbare Verlauf der Reaktion zwischen Kautschuk und freiem Rhodan zeigt die Erscheinung des allmählichen Gallertigwerdens des gesamten Reaktionsgemisches, ein Effekt wie er bisher nur von der Vulkanisation des Kautschuks in Lösung bekannt ist. Nach Zugabe der Rhodanlösung zu einer Kautschuklösung wird diese nach und nach viskoser und öliger unter schwacher Gelbfär-

20. Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Host u. Sohn, Kopenhagen 1918

bung bis schließlich das Ganze zu einer zähen Gallerte erstarrt, die sich kaum zerschlagen läßt. Nach Beendigung der Reaktion tritt Synäresis ein, eine Erscheinung kolloidchemischer Art, die davon herrührt, daß der Druck innerhalb der mit Flüßigkeit gefüllten kapillaren Räume der Gallerte so groß wird, daß die Gallerte Flüßigkeit abpreßt. Die oben angeführte Erscheinung des Gallertigwerdens einer Kautschukreaktionslösung ist mir bei einer anderen Reaktion noch einmal begegnet, als ich auf eine Kautschuklösung in Tetrachlorkohlenstoff schweflige Säure gasförmig einwirken ließ.

a) Darstellung der Kautschukrhodanide.

Die Darstellung der Kautschukrhodanide ist an erhebliche Schwierigkeiten geknüpft. Diese bestehen in erster Linie darin, daß bei Anwesenheit kleinster Anteile von Sauerstoff aus Luft die Verbindungen leicht sauerstoffhaltig werden, ferner, daß geringste Feuchtigkeit die Haltbarkeit der Rhodanlösung durch eintretende Hydrolyse sehr beeinträchtigt und daß nur Spuren von Verunreinigungen oder Fremdstoffen, die auch von hydrolitischen Zersetzungsprodukten herrühren können, die Polymerisation des freien Rhodans über lösliche Zwischenprodukte hinweg zum unlöslichen Polymerisationsprodukt katalytisch beschleunigen. Selbst das entstandene Kautschukrhodanid scheint in diesem Sinne ungünstig auf das noch vorhandene freie Rhodan einzuwirken. Als ein großer Uebelstand an der Reaktion muß es auch bezeichnet werden, daß sich das Kautschukrhodanid, welches sich als dicke Gallerte abscheidet, als vollkommen unlöslich in allen Lösungsmitteln erwiesen hat. Es entzieht sich so einer Reinigung etwa durch Umlösen oder Umfällen, durch die es von dem meist anhaftenden polymeren Rhodan und auch sonstigen Verunreinigungen befreit werden könnte. Zur Erzielung einigermaßen guter Resultate ist es daher wichtig, zu dem Zeitpunkt, bei dem die Reaktion vollständig durchgegriffen hat, das Reaktionsprodukt zu isolieren und durch gründliches Auswaschen von dem noch anhaftenden überschüssigen freien Rhodan zu befreien. Dieser Zeitpunkt kann in den meisten Fällen ziemlich gut beobachtet werden, durch die schon erwähnte Erscheinung der Synäresis und der beginnenden Trübung der Gallerte.

Als recht zweckmäßige, zur Darstellung benutzte Lösungsmittel haben sich Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bewährt. Tetrachlorkohlenstoff birgt gegenüber Chloroform den Vorteil in sich, daß in ihm die Reaktion der Rhodanaddition an Kautschuk viel rascher verläuft als in Chloroform. Gibt man z. B. zu einer 1%igen Kautschuklösung in Tetrachlorkohlenstoff eine $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung im gleichen Lösungsmittel im Ueberschuß zu und stellt unter Lichtausschluß auf Eis, so ist die Reaktion schon in etwa 3/4 bis 5/4 Stunden zu Ende,

während unter denselben Bedingungen in Chloroform die Reaktion etwa 15—30 Stunden dauert. Auch bei der Jsolierung des Rhodanids bietet es einigen Vorteil, statt Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden, weil die Gallerte des in Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Produktes bequem in kleine Schollen zerschlagbar ist, während das in Chloroform gebildete Produkt sich infolge großer Zähigkeit nur unvollständig mit dem Spatel zerschneiden läßt und somit das Auswaschen stark beeinträchtigt.

Die meisten Versuche führte ich so aus, daß ich zu einer 1%igen Kautschuklösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff eine $\frac{n}{1}$ oder $\frac{n}{2}$ Rhodanlösung im gleichen Lösungsmittel im Ueberschuß bis zur doppelten theoretischen Menge zufließen ließ und dann unter Ausschluß des Lichtes sofort auf Eis stellte. Alle Operationen werden in trockener Kohlensäureathmosphäre ausgeführt, um Oxydationswirkungen und Feuchtigkeitszutritt durch Luft zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaktion, welches Stadium sich durch die schon mehrmals erwähnten Erscheinungen kundgibt, wird das in möglichst kleine Stücke zerschnittene oder zerschlagene Produkt öfters gründlichst mit trockenem Aether gewaschen und hierauf noch mit Aether bedeckt in einer Schale in den Exsikkator gebracht (alles unter CO_2) und dort zunächst langsam im gelinden Vakuum der überstehende Aether verjagt und nach scharfem Trocknen im Vakuum und Hochvakuum analysiert. Die Produkte sind meist intensiv rote Körper von glasiger Konsistenz, die sich pulverisieren lassen. Die Färbung schwankt zwischen orangegelb und dunkelrot und ist vermutlich auf ganz geringe Mengen kolloidal verteilten Schwefels zurückzuführen, die sich durch keinerlei Lösungsmittel entfernen lassen.

Die Stickstoff- und Schwefelanalysen schwanken meist um den theoretischen Wert von 15,20% bezw. 34,83% (berechn. $C_5H_8 \cdot (SCN)_2$), teilweise liegen sie höher, teilweise tiefer. Unterschiede zwischen den Kautschukphasen und zwischen den Kautschuksorten ließen sich durch diese Reaktion auf präparativem Wege nicht charakterisieren.

Wie schon erwähnt, ist es mir auch nicht gelungen ein Lösungsmittel zu finden, das wenigstens nur quellend auf das Kautschukrhodanid eingewirkt hätte. Gegenüber Bromlösung erweisen sich die Produkte als gesättigt. Ein wohldefinierter Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt ist nicht festzustellen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Verkohlung bei einer Temperatur von etwa 145—155°.

b) Versuche mit wenig Rhodan.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Rhodans mit Kautschuk wird in erster Linie durch die Rhodankonzentration bestimmt. Das

zeigen vor allem zwei Versuche, die ich unter Anwendung von sehr wenig Rhodan durchführte. Beim Versuch 1. kam auf 20 Isoprenreste nur ein Dirhodan und bei Versuch zwei auf 10 Isoprenreste ein Dirhodan. Diese beiden Versuche wurden wie üblich in 1%iger Tetrachlorkohlenstofflösung durchgeführt und nahmen bei 1. vier, bei Versuch 2. drei Tage in Anspruch, entgegen 1—2 Stunden bei der Anwendung überschüssigen Rhodans ber. auf $C_5H_8 \cdot (SCN)_2$. Die beiden aus 1. und 2. stammenden Präparate wurden nicht analysiert, müssen aber nach der Menge des zur Reaktion gebrachten freien Rhodans: 1. etwa 4,3 % Schwefel und 2. 8 % S enthalten. Dies ist ein Gehalt wie er auch den Weichvulkanisaten von Kautschuk zukommt. Sie erweisen sich als elastisch, eine Eigenschaft, die auch den Weichvulkanisaten zukommt, doch ist 1. noch etwas klebrig, was dem entgegen wiederum an Reinkautschuk erinnert.

c) Prüfung der Vakuumständigkeit.

Zur Prüfung der Haftfestigkeit des Rhodans am Kautschuk wurde ein Kautschukrhodanid einmal bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 50° jeweils 12 Stunden lang hochevakuiert und jedesmal der Stickstoffverlust durch darauffolgende Analyse festgestellt. Das Präparat das anfänglich einen N-Gehalt von 15,26% hatte, zeigte in der Analyse:

1. nach den ersten zwölf Stunden Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur einen um 0,06% tieferen N-Wert und erweist sich also damit bei gewöhnlicher Temperatur hochvakuumbeständig.

2. Nach der zweiten Versuchsdauer mit wiederum zwölf Stunden, jedoch bei einer Temperatur von 50°, zeigte die Analyse mit 14,85% N gegenüber dem anfänglichen Gehalt von 15,26% einen Abfall von 0,41%. Dieses Ergebnis zeigt, daß das Kautschukrhodanid bei erhöhter Temperatur als keineswegs hochvakuumbeständig anzusprechen ist.

d) Verhalten gegen Alkali.

Um das Verhalten des Kautschukrhodanids gegen Alkali zu prüfen, habe ich ein Präparat mit zu hohem N- und S-Gehalt zwanzig Stunden lang mit 10%iger alkoholischer Kalilauge unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Dabei ging der größte Teil des verwendeten Produktes mit braungelber Farbe in Lösung. Nach dem Abfiltrieren dieser Lösung und beim Einengen im Vakuum fiel zunächst die alkalibehandelte Kautschukverbindung in Form einer dunkelbraunen knolligen Substanz aus und hernach erst das Kaliumhydroxyd. Dieser Körper war völlig unlöslich, ja sogar der Versuch mißlang, ihn wiederum in alkoholische Kalilauge aufzunehmen. Gegenüber Bromlösung erwies er sich als nur schwach ungesättigt. Die Analyse ergab folgende Werte:

$N = 5{,}17\%$, $S = 13{,}03\%$, $C = 63{,}91\%$, $H = 8{,}62\%$.

Der verbleibende Rest von 9,27% dürfte Sauerstoff sein, der vermutlich durch die verseifende Wirkung des Alkalis eingetreten ist. Im Ganzen besagt jedoch diese Analyse, daß etwa zwei Drittel der gesamten Rhodangruppen abgespalten worden sind. Was in Wirklichkeit in chemisch-konstitutiver Beziehung noch vor sich gegangen ist, entzieht sich der Beobachtung, da der Körper wie schon erwähnt völlig unlöslich und somit den zur Untersuchung notwendigen Reaktionen unzugänglich ist.

e) Verhalten gegen Acetondauerbehandlung.

Durch die Acetonextraktion hoffte ich das Rhodanpolymerisationsprodukt aus dem Kautschukrhodanid entfernen zu können. Dabei zeigte es sich, daß der Schwefelgehalt wie erwünscht auf einen Wert herunterging, der übereinstimmte mit den Ergebnissen der Rhodantitration, jedoch die Stickstoffabnahme hielt damit nicht Schritt und war im Verhältnis wesentlich geringer. Ein Kautschukrhodanid hergestellt aus Solkautschuk von alkaligereinigtem Latex, 1. Aetherfraktion, mit einem anfänglichen Gehalt von 36,65% S und 16,15% N gegenüber den auf $C_5H_8 \cdot (SCN)_2$ berechneten theoretischen Werten von 34,83% S bezw. 15,20% N, zeigte nach fünfzehnstündiger warmer Acetonextraktion einen Schwefelgehalt von 33,49% und nach weiteren 50 Stunden einen solchen von 33,20% mit 15,51% N. Der Abfall von nur 0,29% S während der letzten 50 Stunden zeigt, daß nach den ersten 15 Stunden mit einem S-Abfall von 3,16% der weitaus größte Anteil des extrahierbaren Schwefels schon aus dem Präparat entfernt war. Der Schwefelgehalt war also von etwa 105% des theoretischen Wertes auf ungefähr 95% desselben zurückgegangen gegenüber einer Stickstoffverminderung von etwa 106% der Theorie auf nur 102%.

2. Das Guttapercharhodanid.

Zum Schluß führte ich die Rhodanreaktion noch kurz bei der Guttapercha durch und konnte dabei feststellen, daß dieselbe in gleicher Weise wie Kautschuk mit freiem Rhodan reagiert unter Bildung eines völlig unlöslichen Rhodanids. Ich wählte die gleichen Bedingungen wie beim Kautschukrhodanid und erhielt dabei ein Präparat, dessen Analyse einen zu hohen Stickstoff- und Schwefelwert aufwies, also auf anhaftendes polymeres Rhodan hinweist.

Die Werte sind folgende: N = 16,20% (ber. 15,20). S = 35,11% (ber. 34,83).

Um die Reindarstellung bemühte ich mich nicht weiter nach den Erfahrungen über das Verhalten des Kautschukrohdanids. Die Gallerte, die auch hier wie beim Kautschuk entsteht, ist viel weniger fest als wie beim letzteren.

Die Reaktion von freiem Rhodan mit Kautschuk und Guttapercha kann wohl ebensowenig wie die Chlorwasserstoffreaktion auf präparativem Wege zur Charakterisierung der Kautschuksorten, wie auch der Guttapercha dienen. Sie hat auch nicht zu Derivaten geführt, die zu Molekulargewichtsbestimmungen geeignet wären, doch hat die Kenntnis dieser Reaktion den Weg eröffnet zur massanalytisch rhodanometrischen Bestimmung von Kautschuk und Guttapercha, die im nächsten Abschnitt mitgeteilt sein soll.

C) Rhodanometrisch-massannalytische Untersuchungen an Kautschuk und Guttapercha.

Einleitung: Nachdem die Reaktion von freiem Rhodan mit dem Kautschukkohlenwasserstoff, wie im vorstehenden Kapitel gezeigt wurde, ebensowenig eine Möglichkeit bot, sie auf präparativem Wege zur Charakterisierung der Kautschukphasen und -sorten heranzuziehen und sich das Kautschukrhodanid wegen seiner hartnäckigen Unlöslichkeit auch nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen als brauchbar erwies, blieb mir nur noch die eine Möglichkeit, diese Reaktion zu maßanalytischen Untersuchungen des Kautschuks auszuwerten.

Die Rhodanometrie nach der Methode von H. P. Kaufmann.

Diese von H. P. Kaufmann und P. Gärtner[21] zuerst angewendete Methode beruht darauf, daß das freie Rhodan die Fähigkeit besitzt aus Jodiden Jod in äquivalenter Menge in Freiheit zu setzen, wenn das Jodid im Ueberschuß vorhanden ist. Diese quantitativ verlaufende Reaktion bietet die Möglichkeeit den Rhodangehalt einer Lösung bequem zu bestimmen; man braucht nur zu derselben Jodid in wässriger Lösung im Ueberschuß zufügen und das ausgeschiedene Jod in bekannter Weise mit Thiosulfatlösung titrieren. Man könnte annehmen, daß diese Rhodanbestimmung durch Jodausscheidung nach Zugabe wässriger Jodidlösung eine Fehlerquelle besitze, in der leichten hydrolytischen Zersetzlichkeit des Rhodans durch das zugegebene Wasser, doch ist dem nicht so, wenn man genügend Jodid zur Umsetzung bringt. Wie N. Bjerrum und A. Kirschner[22] bei der kinetischen Untersuchung der hydrolytischen Spaltbarkeit des freien Rhodans nachgewiesen haben, kann dasselbe für eine gewisse Zeitdauer in Wasser unzersetzt gelöst sein. Dieser Zeitraum genügt jedoch, aus gelöstem Jodid Jod in äquivalenter Menge auszuscheiden. Diese Reaktion verläuft als Jonenreaktion viel rascher als die Hydrolyse.

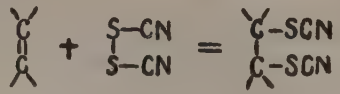
Die Kenntnis des Reaktionsverlaufs irgend welcher Substanzen

21. Ber. **57**,928 (1924)
22. Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Host u. Sohn, Kopenhagen 1918.

mit dem freien Rhodan ist selbstverständliche Voraussetzung für die rhodanometrische Bestimmung irgend welcher Substanzen.

Die Anwendung der Rhodanometrie auf Kautschukpräparate.

Die zum Schluß im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Voraussetzung war beim Kautschuk durch meine präparativen Untersuchungen gegeben. Diese zeigten deutlich, daß sich das Dirhodan additiv an die ungesättigten Kohlenstoffdoppelbindungen der Isoprengruppen anlagert:



Diese Tatsache in Verein mit der Möglichkeit den Rhodangehalt einer Lösung genau zu bestimmen, ließ erwarten, auf diesem Wege die Anzahl der ungesättigten Doppelbindungen der Kautschukmoleküle feststellen zu können und so diese Reaktion auf quantitativem Wege als unterscheidende Charakteristik der Kautschuke zu verwenden. Gleichzeitig sollten diese Versuche eine Parallele sein zu den halogenometrischen Untersuchungen mit Chlorjod nach Wijs, die Pummerer und Mann[23] bereits durchführten.

Die Rhodantitrationen waren von den gleichen Schwierigkeiten begleitet wie die präparative Herstellung des Kautschukrhodanids. Am unangenehmsten wirkte sich, die durch das entstehende Rhodanid selbst katalytisch beschleunigte Polymerisation aus, die bei der Kontrolle des noch unveränderten freien Rhodans in der Lösung nach Beendigung der Reaktion stark ins Gewicht fallen mußte. Hinderlich war auch der Umstand, daß das ganze Reaktionsgemisch zu einer Gallerte erstarrt mit nachfolgender inhomogenisierender Synäresis, was eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch zeitweilige Probeentnahme mit der Pipette unmöglich machte. Eine Möglichkeit über die erste Hauptschwierigkeit hinwegzukommen schien mir darin zu liegen, daß meiner Erfahrung gemäß die Polymerisation in der Regel erst nach Beendigung der Reaktion des Dirhodans mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff einsetzt. So konnte ich erwarten, daß die Kurve des Reaktionsverlaufs einen Wendepunkt in Höhe der vollständig abgelaufenen Additions-Reaktion aufweisen würde, der durch eine kurze Konstanz des Rhodangehaltes mit nachfolgend einsetzender Polymerisation des freien Rhodans bedingt wäre. Die zweite angeführte Hauptschwierigkeit, die eine mehrfache Probeentnahme aus ein und derselben Reaktionslösung durch die Pipette zur Kontrolle nicht zuläßt, mußte eben dadurch umgangen werden, daß einzelne Proben in getrennten Kölbchen unter vollkommen gleichen Bedingungen

angesetzt wurden und in diesen einzelnen Reaktionsgemischen der noch vorhandene Rhodangehalt bezw. der Verbrauch nach bestimmten Reaktionszeiten kontrolliert wurde. Dieser Weg erwies sich zwar als etwas umständlich, doch ist er praktisch durchführbar, es muß nur, für völlig gleiche Bedingungen gesorgt sein, damit diese Versuche in der Tat als Parallelversuche angesehen werden können.

Unter diesen Gesichtspunkten führte ich zunächst zahlreiche Versuche in Cloroformlösung aus. Die Reaktion nahm auch in der Gegend von etwa 100% der Theorie des Rhodanverbrauchs (ber. auf $[C_5H_8(SCN)_2]$ x) einen merklich langsameren Verlauf, doch ließ sich keine deutliche Konstanz nachweisen, der Rhodanverbrauch ging weiter bis zum völligen Verschwinden des angewendeten Ueberschusses.

Wenn man jedoch die sehr große Zeitdauer der Reaktion von beinahe 30 Stunden in Betracht zieht, darf es nicht verwunderlich sein, daß nach Beendigung der Reaktion und vor Beginn der Polymerisation eine deutliche Konstanz sich nicht scharf ausprägt, da diese vermutlich doch nur kurz anhält. Obendrein ist es auch fragwürdig, ob die Polymerisation nach dieser langen Zeit nicht auch teilweise vorher schon einsetzt. Um nun überhaupt Rhodantitrationen beim Kautschuk durchführen zu können, mußten nun entweder Mittel und Wege gefunden werden, die Polymerisation bis merklich nach Reaktionsbeendigung aufzuhalteen oder die Reaktionszeit bedeutend herabzusetzen. Letzteres ist mir gelungen, bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff statt Chloroform als Lösungsmittel. Ich konnte dadurch die Zeit auf 1/10 bis 1/100 reduzieren, gegenüber der Dauer bei Verwendung von Chloroform. So konnte ich nun bei verschiedenen Kautschukpräparaten und auch bei der Guttapercha eine deutliche Konstanz des Rhodangehaltes nach Durchlauf der Reaktion erhalten bis nach Verbrauch eines bestimmten Prozentgehaltes der Theorie. In allen Fällen ließ sich dies jedoch nicht immer erreichen und auch nicht bei allen Kautschukpräparaten. Ein Umstand, der vermutlich von irgend welchen Verunreinigungen oder Fremdstoffen herrühren dürfte, die vorher schon die Zersetzung des Rhodans auslösen.

Die Ausführung der Titrationen geschah gewöhnlich in der Weise, daß 4—6 Kölbchen mit jeweils der gleichen Menge Kautschuks in 0,2 oder 0,3%iger Tetrachlorkohlenstofflösung unter trockener Kohlensäure oder Stickstoff angesetzt wurden. Zu diesen Kautschuklösungen kam ungefähr die doppelt theoretisch berechnete Menge $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung, deren Titer vorher jodometrisch genau ermittelt wurde. Die Proben wurden völlig dicht verschlossen und auf Eis gestellt. Der Endpunkt der Reaktion wurde nach den, im präparativen Teil der Rhodankautschukreaktion dieser Abhandlung

erwähnten Merkmalen, annähernd ermittelt und durch die Probe der Rhodangehaltsbestimmung die Konstanz des Rhodangehaltes genau abgetastet. Der noch vorhandene Rhodangehalt des betreffenden Reaktionsgemisches wird so bestimmt, daß zunächst die entstandene Gallerte durch Schütteln feinst zerkleinert wird und dann unter heftigem Durchrühren $\frac{n}{5}$ Jodkalilösung im Ueberschuß der doppelt benötigten Menge zugefügt wird. Das vom freien Rhodan in Freiheit gesezte Jod wird durch $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung titriert. Bei dieser Rhodanbestimmung ist auch hier wiederum Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gegenüber Chloroform vorzuziehen, da sich die in Tetrachlorkohlenstoff gebildete Gallerte nach beendigter Reaktion sehr leicht fein zerschlagen läßt und so das gesamte, noch vorhandene Dirhodan sofort zur Reaktion mit Jodkali gelangt. Die gesamten Versuche mit Rhodanlösung, einschließlich der Herstellung derselben, wurden in der Dunkelkammer bei gedämpftem Licht ausgeführt.

1. Rhodantitration von Kautschuk aus alkaligereinigtem Latex.

a) Solkautschuk 1. Fraktion einer Aetherstandextraktion. Vorstehende Tabelle zeigt die ermittelten Rhodanzahlen nach verschiedenen Zeitabschnitten der Reaktion.

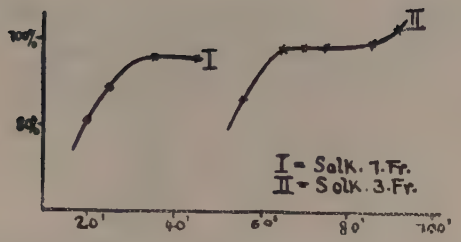
Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
20	81,1
25	89,1
35	96,2
45	95,9

Das nach der Tabelle gezeichnete Kurvenbild (siehe Kurve I) zeigt einen deutlichen mindestens 10 Minuten anhaltenden Stillstand der Reaktion nach einer Dauer von 45 Minuten, ja sogar einen geringen Rückgang von 0,3%, der innerhalb der Titrationsgenauigkeit liegt, aber ein deutliches Zeichen dafür ist, daß störende Einflüsse der Polymerisation noch nicht im Spiele sind. Der hierdurch ermittelte rhodanometrische Titer des Solkautschuks aus alkaligereinigtem Latex beträgt rund 96%.

b) Solkautschuk 3. Fraktion der Aetherdauerextraxtion. Eine Versuchtstabelle mit Kurve (II) möge wiederum das Ergebnis erläutern.

Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
55	86,9
65	98,0
70	98,1
75	98,4
86	99,6
92	103,3

Das Kurvenbild zeigt wiederum eine etwa 10 Minuten anhaltende Konstanz auf der Höhe von rund 98,1%, die Zahl, die damit als die Rhodanzahl dieses Solkautschuks 3. Fraktion bezeichnet werden kann.



c) Gelkautschuk umgefällt aus Benzol.

Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
95	92,9
104	94,4
115	102,2
120	101,7
130	102,2
136	104,1

Nach einer Reaktionsdauer von 115 Minuten herrscht eine merkliche Konstanz bis zum Ablauf weiterer 15 Minuten, welche auf einen Rhodantiter des Gelkautschuks von annähernd 102% (siehe Kurve III) hindeutet.

2. Rhodantitration von Crêpe-Kautschuk.

a) Solkautschuk, kalt aceton- und ätherextrahiert.

Die aus zwei Versuchen ermittelte Rhodanzahl liegt bei rund 98%.

Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
55	98,1
65	97,9

b) Solkautschuk, 3. Fraktion warm aceton- und ätherextrahiert.

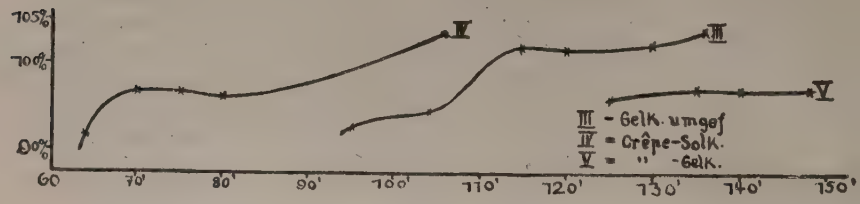
Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
64	91,9
70	96,9
75	96,9
80	96,1
96	100,4
106	103,7

Die Rhodanzahl von Crêpe-Sol 3. Fraktion beträgt somit etwa 96,5 % mit einer Genauigkeit von † 0,4%. (siehe Kurve IV).

c) Crêpe-Gelkautschuk, warm acetonextrahiert.

Reaktionsdauer in Minuten	Rhodanverbrauch in % der Theorie
125	96,1
135	97,3
140	97,2
148	97,3

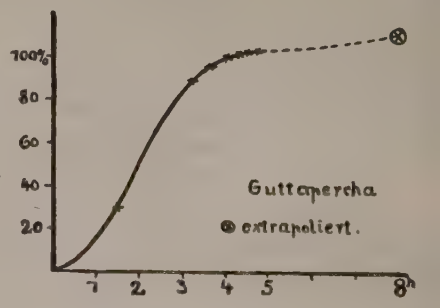
Die Kurve (V) zeigt nach 2 Stunden und 15 Minuten eine recht deutliche Konstanz von 13 Minuten bei 97,2% Rhodanverbrauch.



3. Die Rhodantitration von Guttapercha.

Parallel zu meinen Kautschuktitrationen führte ich auch eine Titration mit Rhodan an analysenreiner Guttapercha durch. Die diesbezüglichen Erfahrungen, die ich bei den Versuchen mit dem Kautschukkohlenwasserstoff gewonnen hatte, ließen sich auch auf die Guttapercha anwenden. Auch hier mögen Tabelle und Kurvenbild das Ergebnis näher beleuchten.

Reaktionsdauer	Rhodanverbrauch in % der Theorie
1^h30	30,4
$3^h15'$	88,8
$3^h40'$	95,1
4^h	100,0
$4^h20'$	100,9
$4^h30'$	101,1
$4^h45'$	101,5
15^h	132,0



Die Reaktion hat nach 4 Stunden bei 100—101% einen 45' anhaltenden Stillstand zu verzeichnen, nachdem vorher noch ein starker Anstieg erfolgt ist. Der letzte Wert der Kurve ist extrapoliert nach dem letzten Wert der Tabelle.

Dazu kommt noch ein Einzelwert mit 100,8% eines Versuches, der wegen höherer Rhodankonzentration schon in 3 Stunden abgelaufen war und nach eingetretener Synäresis zurücktitriert wurde.

Die Guttapercha zeigt eine Rhodanzahl von rund 101 %.

Zusammenfassung der Titrationen.

Eine Tabelle möge zum Schluß die gefundenen Ergebnisse noch zusammenfassen.

Kautschukart		durchschnittliche Rhodanzahl
alkaligereinigter Latex	Solk. 1. Frakt.	96
	Solk. 3. Frakt.	98,1
	Gelk. umgefällt	102
Crêpe-Kautschuk	Solk. kalt extrahiert	98
	Solk. 3. Frakt. warm extrahiert	96,9
	Gelk.	97,2
Guttapercha		101

Die Verschiedenheit des Titers beim Solkautschuk aus alkaligereinigtem Latex zwischen der 1. und der dritten Aetherfraktion rührt wahrscheinlich davon her, daß die 1. Fraktion in ihrer Reinheit nicht ganz einwandfrei ist. Es ist leicht denkbar, daß gleich zu Beginn der Aetherfraktionierug, die dem Totalkautschuk noch anhaftenden Verunreinigungen und anoxydierten Bestandteile mit übergehen und so selbstverständlich den Titer der 1. Fraktion merklich herabsetzen. Der Wert 98,1% der 3. Fraktion stellt einen Mittelwert dar zwischen der Sauerstoffzahl nach Prileschajew und der Jodzahl nach Wijs die 96,4 bezw. die 100,3 % betragen und durch Pummerer und Mann[24] ermittelt wurden. Die Rhodanzahl des Gelkautschuks liegt um 4% höher als die des Sols und somit auch etwas höher als die Sauerstoffzahl, aber beträchtlich tiefer als die unkorrigierte Jodzahl, die 108,6% beträgt und auf Grund des bereits in der Chloroformlösung entwickelten Halogenwasserstoffs zu korrigieren ist*.

Beim Crêpe-Kautschuk liegen die Werte von Sol und Gel praktisch beieinander, wenn man bedenkt, daß die Genauigkeit der Rhodankautschuktitration wegen der unangenehmen Begleitumstände keine sehr scharfe ist. Der im Laboratorium vollständig kalt behandelte Solkautschuk zeigt einen um 1% höher liegender Titer als der warm vorbehandelte. Der Solwert stimmt mit der Jodzahl überein,

24. Zeitschr. angew. Chem. **42**, 79 (1929)

doch besteht zwischen der Jodzahl des Gelkautschuks mit 110,3 (siehe obige Bemerkung*) und der Rhodanzahl 97,2 ein sehr großer Unterschied.

Gegenüber der halogenometrischen Bestimmung hat die Rhodanometrie den Vorteil, daß bei ihr Substitutionserscheinungen kaum eintreten dürften, die gerade bei der Chlorjodmethode so störend wirken. Der Nachteil aber besteht in der Polymerisationsfähigkeit des freien Rhodans, die die Genauigkeit sehr beeinflußt und vielfach die Titration überhaupt unmöglich macht.

D. Das Guttaperchatetranitromethanat.

Die Reaktion von Tetranitromethan mit dem Kautschukkohlenwasserstoff hat H. Pahl[25] erstmalig durchgeführt. Er bekam dabei feste Anlagerungsprodukte, deren Analysen abhängig waren von den Versuchsbedingungen bei der Herstellung und deuteten auf verschiedene Anlagerungsverhältnisse von Tetranitromethan an das Kautschukmolekül hin. Je höher er die Temperatur wählte, desto mehr Tetranitromethan konnte er anlagern. Unter geeigneten Bedingungen jedoch bekam er ein bestimmtes Anlagerungsverhältnis, das beim Solkautschuk 1 : 6 betrug, d. h., daß beim Solkautschuk auf je 6 C_5H_8-Gruppen 1 Molekül Tetranitromethan kam. Beim Gelkautschuk betrug dieses Verhältnis 1 : 5 Erhöhte er die Konzentration, der zur Reaktion verwendeten Kautschuklösung, so konnte er höhere Anlagerungsverhältnisss erzielen.

Ich habe dann diese Reaktion auf die dem Kautschukkohlenwasserstoff nahverwandte Guttapercha ausgedehnt. Die von Pahl gewählten Versuchsbedingungen habe ich gleichfalls bei der Guttapercha angewandt, um so einen brauchbaren Vergleich zum Kautschuk zu erhalten. Auf eine 10%ige Guttaperchalösung in sorgfältig gereinigtem Hexahydrotoluol habe ich Tetranitromethan in der zehnfachen, der auf das Anlagerungsverhältnis 1 :5 berechneten Menge einwirken lassen und bis zur völligen Abscheidung des Reaktionsproduktes auf Eis gestellt. Bei Kautschuk dauerte dies 2—9 Tage, bei meinem Versuch mit Guttapercha 4 Tage. Da die Guttapercha nicht wie der Kautschuk in Hexahydrotoluol bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, mußte ich auf 30° erhitzen, wobei sie spielend leicht in Lösung ging. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 0°, fiel die Guttapercha auch nach Ablauf einer halben Stunde nicht wieder aus, worauf ich dann das Tetranitromethan zur Reaktion zusetzen konnte. Dabei trat sofort die bekannte Gelbfärbung auf und wie schon gesagt nach 4 Tagen die Ausflockung des Te-

25. Dissert. Erl. 1926.

tranitromethanats ein, das nach dem Aetherwaschen und Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

Das Produkt unterscheidet sich äußerlich nicht von dem entsprechenden Derivat des Kautschuks und ist ein schwach rötlich gefärbtes Pulver. Die Werte der Analyse zeigen, daß das Anlagerungsverhältnis von Tetranitromethan an die C_5H_8-Gruppen der Guttapercha 1 : 5 beträgt, ein Verhältnis wie es auch beim Kautschuk gefunden wurde. Der Körper ist wie das Kautschuktetranitromethanat in allen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur unlöslich, doch geht er in Nitrobenzol schon bei leichtem Erwärmen in Lösung, was beim Kautschukderivat erst bei stärkerem Erhitzen eintritt. Durch Abkühlen jedoch fällt er sofort wieder aus und bei gewöhnlicher Temperatur tritt in Nitrobenzol nur starke Quellung auf. In Anilin ist diese wesentlich geringer.

Das oben genannte Anlagerungsverhältnis der Guttaperchatetranitromethanreaktion, die wie Pahl angenommen hat, auf einer selektiven Bevorzugung bestimmter Doppelbindungen beruhen soll, zeigt, daß die Guttapercha sich in gleicher Weise verhält wie der Kautschuk. Wie in diesem Falle das selektive Herausgreifen einzelner Doppelbindungen zustande kommt, entzieht sich unserer Kenntnis. Da wie Pahl gezeigt hat, das Anlagerungsverhältnis beim gleichen Kautschukpräparat von Versuchsbedingungen, wie der Konzentration und der Reaktionstemperatur weitgehend abhängig ist, müssen, bei dieser Reaktion Einflüsse kolloidchemischer Natur im Spiele sein. Im Einklang damit stehen auch folgende Tatsachen: Der Gelkautschuk zeigt durchschnittlich ein höheres Anlagerungsverhältnis als der Solkautschuk; doch lagert letzterer bei erhöhter Konzentration auch mehr Tetranitromethan an, als in verdünnterer Lösung. So weist er Verhältnisse auf, wie sie der Gelkautschuk zeigt. Zieht man nun in Betracht, daß der Gelkautschuk wahrscheinlich auf einer höheren Aggregationsstufe steht als der Solkautschuk, so muß man auch erwarten, daß bei Erhöhung der Konzentration, die eine geringere Desaggregation zur Folge haben dürfte, der Solkautschuk mehr in Analogie zum Gelkautschuk rückt.

So gestattet m. E. diese Reaktion keinerlei Rückschlüsse auf strukturelle Unterschiede der Moleküle des Solkautschuks, Gelkautschuks und der Guttapercha, sondern steht in erster Linie in Abhängigkeit vom kolloid-dispersen Zustand dieser Kohlenwasserstoffe.

E. Die Reaktion von schwefliger Säure mit Kautschuk.

Nach einem Patent der B. A. S. F.[26] reagiert schweflige Säure mit ungesättigten konjugierten Kohlenwasserstoffen der Butadiënreihe unter Bildung fester Anlagerungsprodukte. Demzufolge habe ich die Einwirkung von SO_2 auf Kautschuk in Lösung untersucht und konnte dabei feststellen, daß dieselbe auch mit Kautschuk Anlagerungsprodukte liefert. Diese sind sehr zäh und meist braun gefärbt. Der Schwefelgehalt ist sehr unterschiedlich und ein Maximum desselben konnte ich nach den wenigen vorgenommenen Versuchen noch nicht feststellen.

Der 1. Versuch ergab nach 26 stündigem Einleiten von trokkenem SO_2 in eine 1%ige Kautschukchloroformlösung bei O^0 und darauffolgenden Fällen mit Alkohol einen Schwefelgehalt von 6,1% des getrockneten Produktes.

Der 2. Versuch wurde in Petroläther ausgeführt und dauerte 16 Stunden. Die Analyse ergab 4,54 % Schwefel.

Ferner wurde im 3. Versuch Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet. Dabei stellte sich schon nach einer Einleitungsdauer von 20 Minuten die Erscheinung des Gallertigwerdens ein, wie sie von der Rhodanreaktion her bekannt ist. Nach 12 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, das Produkt isoliert und analysiert. Es zeigte dabei einen Schwefelwert von 13,77 %.

Beim Versuch dieses Ergebnis zu reproduzieren (4. Versuch) trat die Gallertisierung unter völlig gleichen Versuchsbedingungen nicht wieder ein, auch nicht nach 23 stündigem Einleiten von SO_2 in die Kautschuklösung, zu welcher Zeit dann der Versuch abgebrochen wurde. Das Produkt hatte diesmal trotz der doppelten Einwirkungsdauer nur 2,09% S.

Diese Analysenergebnisse zeigen, daß man aus diesen vorläufigen Versuchen noch keinerlei Schluß ziehen kann auf das Anlagerungsverhältnis von SO^2 an Kautschuk. Aus den beiden letzten Versuchen sieht man, daß irgend welche, uns noch unbekannte katalytische Momente bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle spielen müssen.

26. Friedländer B 10, 1039

Praktischer Teil.

A. Die Kautschukhydrochloride.

1. Darstellung von Kautschukhydrochloriden verschiedener Kautschuke.

1. und 2. Versuch. Je 2,6 g Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex — dargestellt nach dem Verfahren von R. Pummerer und Pahl[27] — wurden 1 %ig in Cloroform zur Lösung angesetzt. Nach fünf Tagen war die Lösung nicht weiter als bis zur starken Quellung vorgeschritten und in diesem Zustand wurde die Chlorwasserstoffanlagerung im ersten Fall bei O^0 und im zweiten bei einer Temperatur von 25^0 durchgeführt. Jn diese beiden Lösungen wurde ein mäßiger Strom von trockenem Chlorwasserstoff geleitet. Nach vierstündiger Reaktionsdauer blieben die Lösungen noch 18 Stunden unter Chlorwasserstoffdruck und beide bei O^0 stehen. Hierauf wurden sie mit je 80 ccm absolutem Alkohol unter lebhaftem Umrühren wiederum bei O^0 gefällt. Es schieden sich zähe weiße Produkte ab, die nach 24 Stunden immer noch so zäh waren. Erst nach dem Dekantieren, mehrmaligem Waschen mit Aether und Trocknen im Vakuum wurden sie ganz allmählich hart und spröde. Das bei 25^0 hergestellte Hydrochlorid des Gelkautschuks machte einen sehr inhomogenen Eindruck.

C-H-Bestimmungen:

	angew. Substanz	CO_2	H_2O	%C	%H
1.	0,0967 g	0,2088 g	0,0736 g	59,89	8,51
2.	0,0998 g	0,2167 g	0,0814 g	59,22	9,12

Cl-Bestimmungen: (nach Carius)

	angew. Substanz	Ag Cl	%Cl
1.	0,1008 g	0,1346 g	33,04
2.	0,1017 g	0,1310 g	32,15

Ber. für $(C_5H_8 \cdot HCl)_x$: C = 57,40 %, H = 8,68 %, Cl = 33,92 %.

Die Produkte erweisen sich gegenüber Brom als gesättigt. Gegenüber den von H. Pahl gefundenen Werten von Totalkautschukhydrochlorid (Cl-31,84%) und Solkautschukhydrochlorid (Cl-31,48%) liegen meine obigen Werte höher und würden die Annahmen aufkommen lassen, daß beim Gelkautschuk gegenüber dem Solkautschuk, die ja beide die Komponenten des Totalkautschuks darstellen, mehr reaktionsfähige Kohlenstoffbindungen vorliegen. Weitere Versuche jedoch, die ich in dieser Richtung angestellt habe, können diese Annahme nicht bestätigen.

27. Ber. 60. 2152 (1927)

Um nun zu Produkten zu gelangen, deren Chlorgehalt noch näher an den theoretischen Wert herankäme, habe ich einerseits die Bedingungen der Herstellung variiert und andererseits auch Kautschuke verschiedener Herkunft verwendet.

3. Versuch. Angewendet wurde diesesmal ein aus Benzollösung mit Alkohol umgefälltes Gel aus alkaligereinigtem Latex in 1 %iger Chloroformlösung. Das Hydrochlorid wurde wie bei 1.) beschrieben hergestellt nur mit der Ausnahme, daß zur Fällung des Präparates Alkohol verwendet wurde, der vorher mit Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt wurde.

0,1116 g Substanz; 0,2470 g CO_2, 0,0901 g H_2O, C = 60,36 %, H = 9,03 %.
0,1039 g Substanz, 0,1290 g AgCl, Cl = 30,72 %.

4. Versuch. Umgefälter Gelkautschuk gleicher Herkunft wie bei 3. wurde diesmal 14 Tage lang zur Lösung stehen gelassen, 6 Stunden mit Chlorwasserstoff bei 0° behandelt und dann wie bei 1. weiterverarbeitet.

0,1321 g Substanz, 0,2838 g CO_2, 0,1046 g H_2O, C = 61,10 %, H = 7,00 %.
0,1059 g Substanz, 0,1369 g AgCl, Cl = 31,98 %.

5. Versuch. Es wurde eine 2%ige Chloroformlösung von Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex verwendet, die 6 Tage zur Quellung stand und durch diese ein 5 stündiger Chlorwasserstoffstrom bei Eistemperatur geleitet. Jn diesem Fall war der Uebergang vom stark inhomogenen Quellungszustand zur homogenen kolloidalen Lösung besonders auffallend. Die Aufarbeitung erfolgte wiederum wie bei 1.

0,1237 g Substanz, 0,2690 g CO_2, 0,0987 g H_2O, C = 59,30 %, H = 8,93 %.
0,1079 g Substanz, 0,1363 g AgCl, Cl = 31,30 %.

6. Versuch. Versuch wie bei 1., nur mit dem Unterschied, daß ich nicht trockenen, sondern feuchten Chlorwasserstoff auf die Lösung einwirken ließ. Zu diesem Zweck wurde der Chlorwasserstoff vor der Reaktionslösung durch eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure geschickt.

0,1173 g Substanz; 0,1428 g AgCl; Cl = 30,12 %.

7. Versuch. Dieser Versuch verlief wie der 1., jedoch wurde nach dem Waschen mit Aether nicht in Vakuum, sondern im kräftigen, trockenen Kohlensäurestrom eine halbe Stunde lang getrocknet.

0,1048 g Substanz; 0,1290 g AgCl; Cl = 30,45 %

8. Versuch. Angewendet wurde die 1. Aetherfraktion eines warm aceton- und ätherextrahierten Smoked-sheets Solkautschuks (Pummerer und Gündel [28]), ein sehr reines Kautschukpräparat mit nur 0,05% Stickstoff. Dieser wurde verarbeitet wie beim 3. Ver-

28. Ber. **61**, 1583 (1928)

such und eineinhalb Stunden im Kohlensäurestrom getrocknet. Dieses Kautschukhydrochlorid unterschied sich von allen vorhergehenden durch seine ausgesprochen rein weiße Färbung.

0,1309 g Substanz; 0,1615 g AgCl; Cl = 30,52 %.

9. Versuch. Es wurde ein Solkautschuk 1. Aetherfraktion aus alkaligereinigtem Latex Pummerer und Andrießen[29] in 1%iger Chloroformlösung mit einem 6 stündigen Chlorwasserstoffstrom wie bei 1. behandelt und weiter verarbeitet.

0,1037 g Substanz; 0,1321 g AgCl; Cl = 31,50 %.

10. Versuch. Parallelversuch zu 9. mit einem Gelkautschuk gleicher Herkunft.

0,1152 g Substanz; 0,1473 g AgCl; Cl = 31,63 %.

Die nachfolgenden Versuche 11. und 12. sind lediglich eine Wiederholung der Parallelversuche 9. und 10.

11. Versuch. Solkautschukhydrochlorid wie bei 9. hergestellt. 0,1151 g Substanz; 0,1453 g AgCl; Cl = 31,23%

12. Versuch. Gelkautschukhydrochlorid wie bei 10. hergestellt. 0,1202 g Substanz; 0,1506 g AgCl; Cl = 31,00 %.

Die Versuche zeigen deutlich, daß es außerordentlich schwierig ist, beim Kautschukhydrochlorid über einen Chlorgehalt von 31—32% hinauszugelangen, also zu Werten, die dem theoretischen Wert von 33,92% etwas näher liegen würden, ja, daß es auch dem Zufall überlassen bleibt, günstige Resultate zu erzielen, wie z. B. eine Gegenüberstellung von Versuch 1. mit 10. zeigt.

2. Thermische Dissoziation von Kautschukhydrochloriden.

Zur Prüfung, ob Unterschiede bestehen in der Dissoziation von Chlorwasserstoff aus Hydrochloriden der verschiedenen Kautschukkomponenten, habe ich abweichend von den Versuchen von Weber und Harries, die bei gewöhnlichem Druck bezw. im Vakuum gearbeitet haben, die thermische Dissoziation im Hochvakuum durchgeführt bei einer Temperatur von 100°.

Zu diesem Zweck habe ich die Hydrochloride der Chlorwasserstoffversuche 1. und 9., also Kautschukhydrochloride aus einem Gel- und einem Solkautschuk von Totalkautschuk aus alkaligereinigtem Latex verwendet. Diese beiden Hydrochloride wurden in kleine, langhalsige Kölbchen gebracht, die in ein abgedecktes, ständig heftig kochendes Wasserbad eintauchten und mit einer Quecksilberhochvakuumpumpe verbunden waren. Der Gasdruck innerhalb der Versuchsapparatur wurde von Zeit zu Zeit mit einem Mac-

Leot Manometer gemessen und betrug durchschnittlich 0,05—01 mm Hg—Druck.

Nach der ersten Versuchsdauer von 20 Tagen wurde analysiert.

	angew. Substanz	AgCl	%Cl
Gelkautschaukhydrochlorid:	0,1216 g	0,0552 g	11,23
Solkautschukhydrochlorid:	0,1020 g	0,0135 g	3,27

Diese Analysen zeigen nach der ersten Versuchsdauer eine wesentlich leichtere Dissoziationsfähigkeit des Solkautschukhydrochlorides gegenüber dem Gelkautschukhydrochlorid.

Die Produkte wurden hierauf noch einmal 10 Tage lang derselben Behandlung unterworfen und wiederum analysiert.

	angew. Substanz	AgCl	%Cl
Gelkautschukhydrochlorid:	0,1036 g	0,0224 g	5,35
Solkautschukhydrochlorid:	0,1048 g	0,0127 g	3,00

B) Die Rhodanreaktion.

1. Das Kautschukrhodanid.

a) Die Herstellung der Kautschukrhodanide.

Einige vorausgehende Tastversuche haben gezeigt, daß zur Herstellung der Kautschukrhodanide dem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel entschieden der Vorzug zu geben ist, gegenüber Aether oder Petroläther.

Zu einer homogenen Lösung von Kautschuk in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff wird eine $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung im Ueberschuß gegeben und das Gemisch bei Lichtausschluß unter Kohlensäure auf Eis gestellt. Die Dauer der Reaktion hängt in erster Linie von der Wahl des verwendeten Lösungsmittels ab und beträgt bei Chloroform 15—30 Stunden und bei Tetrachlorkohlenstoff 1—2 Stunden. Das Ende der Reaktion ist gut daran zu erkennen, daß sich das Reaktionsprodukt als Gel abscheidet unter Auspressung von Lösungsflüssigkeit. Gleichzeitig etwa setzt eine schwache Trübung des ganzen Gemisches ein, die wahrscheinlich von einer beginnenden Polymerisation des Rhodans herührt. Die Gallerte wird dann mit dem Spatel in möglichst kleine Stücke zerschnitten, oder wenn möglich zerschlagen und mehrmals mit trockenem Aether gewaschen, der bequem von dem sich rasch zu Boden setzenden Rhodanid abgehebert werden kann. Das Ganze wird wiederum unter Kohlensäure ausgeführt. Nach dem Auswaschen klatscht man den noch von Aether überdeckten Niederschlag in eine Schale und bringt den Aether im Vakuumexsikkator langsam zum Verdunsten, worauf ein scharfes Trocknen im Vakuum folgt. Einige Versuche mögen hier noch näher erläutert werden.

1. Eine 0,5%ige Lösung von 1 g Solkautschuk 1. Fraktion aus alkaligereinigtem Latex in 200 g Chloroform wurde mit 60 ccm $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung, das ist etwa die doppelte Menge der Therorie, versetzt und im Dunkeln auf Eis gestellt. Das Gemenge wurde schon nach mehreren Stunden zähflüssig und ölig und war nach 12 Stunden zu einer Gallerte erstarrt. Nach eingetretener Synäresis, was etwa nach 25 Stunden erfolgte, blieb es noch einige Stunden stehen und wurde dann nach dem Zerkleinern mit Aether gewaschen und getrocknet. Intensiv rotes und glasiges Produkt, das Brom nicht mehr entfärbt.

0,1308 g Substanz, 0,2000 g CO_2, 0,0533 g H_2O, C = 41,70%, H = 4,56%
0,1236 g Substanz, 16,5 ccm N_2 (t = 17°, b = 726 mm), N = 15,02%
0,1109 g Substanz 0,2912 g $BaSO_4$, S = 36,07%
Rest: 2,65% Sauerstoff.
Ber. für $C_5H_8 \cdot (SCN)_2$: C = 45,61%, H = 4,36%, N = 15,20%
S = 34,83%.

2. 1 g Solkautschuk 1%ig in 100 g Chloroform mit 34 ccm $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung versetzt, also mit 16% Ueberschuß. Nach 16 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das Rhodanid gewaschen. Die Ausbeute betrug 2,5 g geg. 2,7 g der Theorie (beim Waschen etwas verloren gegangen). Brom wird nicht mehr entfärbt. Farbe: orange-rot.

0,1057 g Subst., 0,1662 g CO_2, 0,0403 g H_2O, C = 42,88%, H = 4,27%
0,1025 g Subst., 14,2 ccm N_2 (t = 16°, b = 749 mm), N = 16,15%
0,1207 g Subst., 0,3221 g $BaSO_2$, S = 36,65%
Rest: 0,05%.

3. 1/2 g Solkautschuk gleicher Herkunft wie bei 1., 1%ig in Chloroform mit 15,8 $\frac{n}{1}$ ccm Rhodanlösung versetzt (7% Ueberschuß). Reaktionsdauer: 17 Stunden.

0,1306 g Subst.. 16,3 ccm N_2 (t = 15°, b = 718 mm), N = 13,93%.
Wegen dieses unbefriedigend niedrigliegenden N-Wertes verzichtete ich auf die übrigen Bestimmungen.

4. 0,5 g Solkautschuk wiederum gleicher Herkunft, 1%ig in Chloroform mit 18,5 ccm $\frac{n}{1}$ Rhodan (26% Ueberschuß) versetzt. Nach einer 20 stündigen Reaktionsdauer ergab die Stickstoffanalyse wieder einen recht unbefriedigenden Wert von 13,59%.

0,1026 g Subst., 12,00 ccm N_2 (t = 13°, b = 740 mm).

5. 0,5 g Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex 1%ig in Chloroform mit 19,2 $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung (30% Ueberschuß) versetzt. Nach 40 stündiger Reaktion ergab die Analyse folgende recht gute Werte:

C = 44,99%, H = 4,53%, N = 15,26%, S = 35,18%.

0,1293 g Subst., 0,2133 g CO_2, 0,5236 g H_2O.
0,1163 g Subst., 15,2 ccm N_2 ($t = 15^0$, $b = 744$ mm).
0,1062 g Subst., 0,2720 g $BaSO_4$.

6. 0,5 g Solkautschuk aus alkaligereinigtem Latex 1% in Chloroform mit 20 ccm $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung versetzt, also einen Ueberschuß von 36%. Nach 50 stündigem Stehen und darauffolgendem Waschen ergab die Analyse:
0,1100 g Subst., 14,2 ccm N_2 ($t = 15^0$, $b = 740$ mm), $N = 14{,}90\%$
Jn der Waschflüssigkeit haben sich nur noch 5% des überschüssigen freien Rhodans jodometrisch nachweisen lassen, ein Zeichen dafür, daß sich das freie Rhodan in Anwesenheit von Rhodankautschuk leicht zersetzt, da eine Rhodanlösung allein in Chloroform den Titer mehrere Tage sehr gut hält. Angesichts des nicht zu hohen Stickstoffwertes beweist dieser Umstand, daß zunächst lösliche Zersetzungsprodukte des Rhodans entstanden sein müssen, die sich in der Waschflüssigkeit befinden.

7. 0,5 g Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex und aus Benzollösung mit Alkohol umgefällt, in 1%iger Chloroformlösung mit einem Ueberschuß von 30% Rhodan versetzt und 2 Tage bei 0^0 stehen gelassen, ergab folgende Analyse:
0,1200 g Subst., 15,00 ccm N_2 ($t = 13^0$, $b = 748$ mm), $N = 14{,}96\%$.
0,1020 g Subst., 0,2414 g $BaSO_4$, $S = 32{,}51\%$.

8. 0,5 g Solkautschuk gleicher Herkunft wie bei 6. 1%ig in Tetrachlorkohlenstoff mit der doppelten theoretischen Menge $\frac{n}{1}$ Rhodanlösung versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionszeit unterbrochen und wie üblich weiter behandelt.
0,1091 g Subst., 13,4 ccm N_2 ($t = 16^0$, $b = 736$ mm), $N = 14{,}05\%$.

b) Versuche mit wenig Rhodan.

1. Zu einer 1%igen Lösung von 0,2% Solkautschuk in Tetrachlorkohlenstoff kamen 1,5 ccm $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung, sodaß also auf etwa zwanzig Isoprenreste ein Dirhodan zur Reaktion kam. Die Lösung wurde nicht gallertig und trüb und wies erst nach 4 Tagen kein freies Rhodan mehr auf. Nach dieser Zeit wurde es durch Einengen im Vakuum und Trocknen im Hochvakuum bei 50^0 isoliert. Rotes, kautschukähnliches, durchscheinendes Produkt, das Elastizität zeigt und nur noch schwach klebrig ist.

2. Versuch wie 1. mit der doppelten Menge Rhodan. Am dritten Tag konnte kein freies Rhodan mehr nachgewiesen werden und wurde isoliert wie 1. Der Körper ist nicht mehr klebrig, noch etwas elastischer und nicht mehr so durchscheinend wie der vorher beschriebene.

Größte Sorgfalt ist bei all diesen Rhodanversuchen auf die Reinheit und Trockenheit der verwendeten Ausgangsmaterialien und Reagenzien zu legen. Das Chloroform wurde zunächst einer gründlichen Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unterzogen und hierauf noch nach kurzem Wasserwaschen mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, das einer Stahlflasche entnommen, etwa 20 Minuten lang in ziemlich heftigem Strome hindurchperlte. Dieser Ammoniaksättigung folgte wiederum ein gründliches Waschen mit Wasser derart, daß Wasser unten in das Chloroform einsprudelte und am oberen Rande des Gefäßes nach dem Passieren des Chloroforms überlief. Hierauf wurde es noch kurz mit destilliertem Wasser behandelt, 2 Tage über Chlorcalcium zum Trocknen gestellt und vor dem Destillieren noch einige Stunden mit frischem Chlorcalcium am Rückfluß gekocht. Der Tetrachlohrkohlenstoff reinst von Kahlbaum-Schering erwies sich als sehr rein und trocken und konnte direkt ohne weitere Behandlung verwendet werden. Um das zur Umsetzung mit Bleirhodanid benötigte Brom zu trocknen, habe ich die Bromlösung einige Tage vorher über trockenem Natriumsulfat stehen lassen. Das Bleirhodanid, das möglichst frei von basischen Salzen sein soll, habe ich selbst hergestellt durch einfache Umsetzung von Bleinitrat mit Kaliumrhodanid.

c) Prüfung der Vakuumbeständigkeit.

Jn Anwendung kam das im 5. Versuch dargestellte Präparat mit einem Stickstoffgehalt von 15,26%.

1. Zur Prüfung der Vakuumbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Rhodanid zwölf Stunden lang im Exsikkator durch eine Oelpumpe auf 0,02 mm hochevakuiert und zeigte darnach den völlig bedeutungslosen Verlust von 0,06% Stickstoff.
0,1196 g Subst., 16,0 ccm N_2 ($t = 15^0$, $b = 728$ mm), $N = 15{,}20\%$.

2. Parallelversuch zu 1. bei einer Temperatur von 50^0.
Die Substanz wurde in einem Kölbchen, das in ein Wasserbad von 50^0 tauchte, auch diesmal 12 Stunden lang hochevakuiert und hernach analysiert.
0,1146 g Subst., 14,7 ccm N_2 ($t = 14^0$, $b = 740$ mm), $N = 14{,}85\%$.
Der Verlust war jetzt ein merklicher und betrug 0,41%.

d) Alkalibehandlung des Rhodanids.

Das vom 2. Versuch herrührende Produkt wurde mit 150 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Der größte Teil der angewendeten Substanz ging dabei in Lösung. Diese Prozedur wurde in der Stickstoffatmosphäre ausgeführt und dauerte 20 Stunden. Nach dieser Zeit wurde abfiltriert und im Vakuum eingeengt, wobei gleich zu Anfang das Reaktionsprodukt

in knolliger Form von dunkelbrauner Färbung ausfiel. Nach dem Waschen mit Alkohol, Wasser und Trocknen wurde analysiert.
0,1014 g Subst., 0,2376 g CD_2; 0,0781 g H_2O, C = 63,91%; H = 8,62%
N-Best.: 0,1004 g Subst., 4,4 ccm N (t = 11°, b = 744 mm), N = 5,17%
S-Best.: 0,1113 g Subst., 0,1056 g $BaSO_4$, S = 13,03 %.
Es bleibt somit ein Rest von 0,27%, der, wie im theoretischen Teil erwähnt, dem Sauerstoffgehalt zuzuschreiben ist.

e) Acetonextraktion des Kautschukrhodanids.

Aus dem Kautschukrhodanid läßt sich durch warme Acetondauerextraktion ein geringer Anteil des Schwefels und ein prozentual noch geringerer Anteil von Stickstoff wieder entfernen.

Ein Teil des aus dem 2. Versuch gewonnenen Produktes mit 16,15% N und 36,65% S wurde erstmalig 15 Stunden im Soxhlet unter Kohlensäure mit Aceton warm extrahiert. Der Schwefelgehalt ging dabei auf 33,49% herunter.
0,1015 g Subst., 0,2475 g $BaSO_4$, S - 33,49%.

Nach einer weiteren Versuchsdauer von 50 Stunden zeigte die Analyse des Produktes den S-Wert von 33,20% und N-Wert von 15,51%.
0,1147 g Subst., 0,2773 g $BaSO_4$.
0,1092 g Subst., 14,7 ccm N_2 (t = 18°, b = 746 mm).

Aus den Schwefelbestimmungen ist zu erkennen, daß es genügt hätte, schon nach 15—20 Stunden den Versuch zu beenden, um Konstanz der Werte zu erreichen.

2. Das Guttapercharhodanid.

Die Darstellung des Guttapercharhodanids.

0,3 g Guttapercha 1%ig in Tetrachlohrkohlenstoff gelöst, wurde mit einer $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 100% versetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde das Produkt gründlich mit Aether gewaschen, im Vakuum getrocknet und analysiert.
0,0860 Subst., 12,1 ccm N_2 (t = 17°, b = 744 mm), N = 16,20%.
0,1106 g Subst., 0,2827 g $BaSO_4$ S = 35,11%

C) Die Ausführung der rhodanometrischen Bestimmungen.

Bei diesen Versuchen mußte ich in erster Linie für die Reinheit und Trockenheit aller Ausgangsmaterialien Sorge tragen, wie dies auch bei der Herstellung der Rhodanide der Fall war. Das zu den ersten Versuchen verwendete Chloroform wurde nach der im praktischen Teil des vorstehenden Kapitels beschriebenen Methode gereinigt. Der von Kahlbaum-Schering gelieferte Tetrachlorkohlenstoff (reinst), ließ sich auch hier ohne jede weitere Reinigung ver-

wenden. Das Brom wurde in der zu verwendenden Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Für peinlichste Reinheit und völlig trokkenem Zustand aller verwendeten Gefäße mußte in gleicher Weise gesorgt werden.

Zur Anwendung kamen jeweils ungefähr 0,05 g Substanz, die analytisch abgewogen 0,2—0,3%ig in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bis zur homogenen Lösung gebracht und in kleinen Erlenmeyer-Schliffkölbchen angesetzt wurden. Zu dieser Lösung ließ ich aus einer Bürette $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung in etwa der doppelten, theoretisch benötigten Menge zufließen. Die Lösung wurde hergestellt nach dem Söderbeck'schen Verfahren, wie in der präparativen Behandlung der Rhodankautschukreaktion beschrieben ist. Der Titer der Rhodanlösung wurde jedesmal dadurch ermittelt, daß ich mehrmals zu einer doppelt überschüssigen $\frac{n}{5}$ Jodkalilösung ein bestimmtes Quantum der Rhodanlösung zufließen ließ und das dabei ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung bestimmte. Um den Reaktionsverlauf bezw. eine Konstanz innerhalb einer bestimmten Zeit zu ermitteln, mußten mehrere Proben parallel laufen, die nach verschiedenen Reaktionszeiten zurücktitriert, den jeweiligen Rhodanverbrauch feststellen sollten, damit man ein Bild vom Verlauf der Reaktion bei Beendigung derselben und beginnender Polymerisation des Rhodans gewinnen konnte. Um Vergleichswerte zu erhalten, mußten selbstverständlich völlig gleiche Bedingungen bei den Parallelversuchen eingehalten werden. Die Rücktitration der einzelnen Vergleichsproben erfolgte also in bestimmten Zeitabständen nach einer Zeit, als die eingetretene Synäresis und beginnende Trübung auf Beendigung der Rhodankautschukreaktion hindeuteten. Die Rücktitration erfolgte in der Weise, daß ich nach Zerkleinern der gebildeten Gallerte $\frac{n}{5}$ Jodkalilösung im Ueberschuß zusetzte und zur Jodabscheidung kräftig durchschüttelte. Das Ganze wurde dann zur bequemeren Titration in einen größeren Erlenmeyerkolben übergespült. In das kleine Reaktionskölbchen wurde dann zur Ermittlung, des an der Gefäßwand noch anhaftenden Rhodans oder Jods, etwas Wasser mit einigen Tropfen Jodkali nachgespült und mittitriert. Bei jeder Rücktitration erfolgte auch eine Titerkontrolle der Rhodanlösung, die auch auf Eis aufbewahrt wurde. Die Lösungen waren immer von Luft abgeschlossen und standen unter trokkener Kohlensäure oder Stickstoff. Der Stickstoff passierte vor dem Einleiten eine Glasspirale, die in Aether-Kohlensäurekältemischung eingebettet lag, um ihn so durch Abkühlung spezifisch schwerer als Luft zu machen, damit er sich in dem zu füllenden Gefäß zu Boden setzte. Die gesamte Arbeit

wurde in der Dunkelkammer bei gedämpftem Licht ausgeführt.

Vorstehende Tabellen geben die im theoretischen Teil angeführten Versuche wieder.

Versuch in Chloroformlösung. Angewendet wurden je 0,05 g Kautschuk in 0,3%iger Lösung und mit einem Ueberschuß von 40% Rhodan versetzt.

Angew. Kautsch.-menge in g.	Reak.t-zeit in Stunden	Rhodanverbr.i. ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter. Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0508	1	0,62	7,46	8,3
0,0522	5	3,48	7,67	55,4
0,0501	6,5	3,80	7,36	51,7
0,0508	20	3,66	7,46	89,4
0,0510	22	6,90	7,49	92,3
0,0501	25	7,13	7,36	96,9
0,0501	27	7,23	7,36	98,3
0,0522	31	8,22	7,67	107,3

1. Rhodantitrationen von Kautschuk aus alkaligereinigtem Latex.

a. Solkautschuk 1. Fraktion einer Aetherstandextraktion. Zu einer 0,3%igen Tetrachlorkohlenstofflösung wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung mit einem Ueberschuß von 122% zugefügt.

Angew. Kautsch.-menge in g.	Reakt.zeit in Minuten	Rhodanverbr.i. ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbrauch in % der Theorie
0,0512	20	6,10	7,52	81,1
0,0519	25	6,80	7,63	89,1
0,0506	35	7,15	7,43	96,2
0,0504	45	7,10	7,40	95,9

b. Solkautschuk 3. Fraktion der Aetherdauerextraktion.

Zu einer 0,3%igen Tetrachlorkohlenstofflösung wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 120% zugesetzt.

Angew. Kautsch. menge in g.	Reakt.zeit in Minut.	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbrauch in % der Theorie
0,0513	55	6,55	7,54	86,9
0,0516	65	7,43	7,58	98,0
0,0510	70	7,35	7,49	98,1
0,0522	75	7,55	7,67	98,4
0,0516	86	7,55	7,58	99,6
0,0507	92	7,70	7,45	103,3

c. Gelkautschuk umgefällt aus Benzol.

Zu einer 0,2%igen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 123% zugesetzt.

Angew. Kautsch. menge in g.	Reakt.zeit in Minut.	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0500	95	6,83	7,35	92,9
0,0504	104	7,03	7,41	94,9
0,0502	115	7,53	7,37	102,2
0,0521	120	7,78	7,65	101,7
0,0528	130	7,93	7,76	102,2
0,0515	136	7,88	7,57	104,1

2. Rhodantitration von Crêpe-Kautschuk.

a. Crêpe-Solkautschuk, kalt aceton- und ätherextrahiert.

Zu einer 0,3%igen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 100% zugesetzt.

Angew. Kautsch. menge in g.	Reakt.zeit in Minut.	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lös.	Berechneter Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0506	55	7,30	7,44	98,12
0,0517	65	7,43	7,59	97,90

b. Crêpe-Solkautschuk 3. Fraktion, warm aceton- und ätherextrahiert. Zu einer 0,3%igen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 121% zugesetzt.

Angew Kautsch. menge in g.	Reakt.zeit in Minut.	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0511	64	6,90	7,51	91,9
0,0501	70	7,13	7,36	96,9
0,0510	75	7,26	7,49	96,9
0,0510	80	7,20	7,49	96,1
0,0521	96	7,70	7,65	100,4
0,0510	106	7,80	7,49	103,7

c. Crêpe-Gelkautschuk, warm acetonextrahiert.

Zu einer 0,2%igen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung im Ueberschuß von 122% zugesetzt.

Angew. Kautsch. menge in g.	Reakt.zeit in Minut.	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0522	125	7,37	7,67	96,1
0,0500	135	7,15	7,35	97,3
0,0504	140	7,20	7,41	97,2
0,0528	148	7,55	7,76	97,3

3. Rhodantitrationen von Guttapercha.

Diese Titration wurde in gleicher Weise wie beim Kautschuk ausgeführt. Es wurden je 0,05 g Substanz in 0,2%iger Tetrachlorkohlenstofflösung mit einem Ueberschuß von 118% einer $\frac{n}{5}$ Rhodanlösung versetzt.

Angew. Guttap. menge in g.	Reaktionszeit	Rhodanverbr. in ccm $\frac{n}{5}$ Lösung	Berechneter Verbrauch	Verbr. in % der Theorie
0,0504	$_1h_{30'}$	2,28	7,40	30,4
0,0506	$_3h_{15'}$	6,60	7,44	88,8
0,0508	$_3h_{40'}$	7,10	7,46	95,1
0,0507	$_4h$	7,45	7,45	100,0
0,0516	$_4h_{20'}$	7,65	7,58	100,9
0,0505	$_4h_{30'}$	7,50	7,42	101,1
0,0504	$_4h_{45'}$	7,52	7,41	101,5
0,0505	$_{15}h$	9,80	7,42	132,0

Dazu ein Einzelwert mit 128% überschüssigem Rhodan nach eingetretener Synäresis zurücktitriert:

0,0517	3h	7,65	7,59	100,8

D. Die Darstellung des Guttaperchatetranitromethanats.

0,73 g analysenreine Guttapercha wurden 1%ig in gereinigtem Hexahydrotoluol bei 30° gelöst und diese Lösung auf 0° abgekühlt. In dieselbe ließ ich 4 g reines Tetranitromethan unter Umschütteln zutropfen und das Ganze zur Reaktion bei 0° stehen. Nach vier Tagen war das Produkt ausgefallen, worauf es mehrmals gründlich mit Aether gewaschen wurde. Nach dem Abnutschen folgte eine mehrstündige Trocknung im Vakuum. Um auch hier Oxydationswirkungen zu vermeiden, wurde es fortwährend unter Kohlensäure behandelt.

0,1054 g Subst., 0,2245 g CO_2, 0,0729 g H_2O, C = 58,09%, H = 7,74%. 0,1153 g Subst., 10,4 ccm N_2 (t = 20°, b = 733 mm), N = 10,14%. 24,03% = Sauerstoff.

Ber. für $(C_5H_8)_5 \cdot C(NO_2)_4$: C = 58,21%, H = 7,46%, N = 10,45%, O = 23,88%.

E. Die Schwefligsäurereaktion von Kautschuk.

1. In eine 1%ige Chloroformlösung von 0,5 g Solkautschuk aus alkaligereinigtem Latex wurde bei Eistemperatur ein 26stündiger Strom von trockener schwefliger Säure geleitet, der vorher je einen Turm mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd passierte und einer Stahlflasche entnommen war. Nach beendigtem Einleiten wurde das Produkt mit Alkohol gesättigt, der gleichfalls mit SO_2 gesättigt war, mit Aether ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1006 g Subst. 0,0447 g $BaSO_4$, S = 6,10%.

2. In gleicher Weise wurde eine 1%ige Solkautschuklösung in Petroläther 16 Stunden lang behandelt und der noch anhaftende Petroläther im Vakuum verjagt.

0,1028 g Subst., 0,0340 g $BaSO_4$, S = 4.54%.

3. Die Lösung von 0,5 g Solkautschuk 1%ig in Tetrachlorkohlenstoff erstarrte nach 20 Minuten Einleitungsdauer zu einer dicken Gallerte. Nach 12 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und das Lösungsmittel bei schwacher Erwärmung abdestilliert.

0,1024 g Subst. 0,1027 g $BaSO_4$, S = 13,77%.

4. Reproduktionsversuch von Versuch 3. Bis zur Beendigung der Versuchsdauer von 23 Stunden wurde die Lösung nicht gallertig.

0,1130 g Subst., 0,0172 g $BaSO_4$, S = 2,09%.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bekräftigen die Auffassung, daß der lediglich in der Löslichkeit beruhende Unterschied zwischen dem Sol- und dem Gelkautschuk, nicht auf eine chemisch konstitutive Verschiedenheit im Bau des Stamm-Moleküls begründet liegt, sondern vielmehr auf die Kolloidnatur der beiden Kautschukphasen zurückzuführen ist. Bei den Hdryochloriden ergab sich nur eine Differenz in der Dissoziationsfähigkeit des Chlorwasserstoffes aus denselben. Das Gelkautschuk-Hydrochlorid spaltet den Chlorwasserstoff bedeutend träger ab als das entsprechende Solderivat. Diese Verschiedenheit findet m. E. ihre Erklärung in der ungleichen Bauart der Kolloidteilchen, die das Herausdiffundieren des Chlorwasserstoffes verschieden beeinflussen und nicht etwa in einer Verschiedenheit von Lage und Haftfestigkeit der reaktionsfähigen Doppelbindungen des Kautschukmoleküls.

Das freie Rhodan reagiert mit Kautschuk und Guttapercha unter Bildung fester, gesättigter und völlig unlöslicher Additionsprodukte, indem sich je ein Dirhodan an eine C_5H_8-Gruppe addiert. Auch bei dieser Reaktion ließen sich Unterschiede zwischen dem Sol- und Gelkautschuk auf präparativ-analytischem Wege nicht festlegen. Nur die maßanalytische Anwendung dieser Reaktion ergab in einem Fall einen Unterschied zwischen Sol- und Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex, indem der Gelkautschuk prozentual mehr Rhodan zu seiner Absättigung benötigte als der Solkautschuk. Bei entsprechenden Präparaten aus Crêpe-Kautschuk ergab sich keinerlei Unterschied in der Rhodanaufnahme. Die Guttapercha zeigte durchschnittlich einen um einige Prozent höherliegenden Rhodantiter als der Kautschuk.

Trotzdem bei all diesen Versuchen mit zerlegten Kautschukpräparaten gearbeitet wurde, ließen die daraus hergestellten Derivate in ihrer Analyse gleichfalls sehr zu wünschen übrig; desgleichen auch die Reproduzierbarkeit derselben. Diese schon vorher längst bekannte Tatsache kann also nicht durch die Mehrphasigkeit des Kautschuks erklärt werden und muß ebenfalls mit ihrer endgültigen Deutung auf das kolloidchemische Gebiet verwiesen werden.

Die Guttapercha liefert wie der Kautschuk mit Tetranitromethan feste Anlagerungsprodukte, in einem Anlagerungsverhältnis von Tetranitromethan an C_5H_8-Reste, wie es der Gelkautschuk aufweist.

Trockene schweflige Säure bildet beim Durchleiten durch eine Kautschuklösung feste Reaktionsprodukte mit diesem.

Lebenslauf.

Am 31. Dezember 1904 wurde ich, Hermann Stärk, als Sohn des Kunstbildhauers Josef Stärk und seiner Ehefrau Josefine, geb. Fürst zu Nürnberg geboren. Zunächst besuchte ich die Volksschule von 1911—1915 und trat dann in die Kreisoberrealschule zu Nürnberg über, die ich im Jahre 1924 mit der Reifeprüfung absolvierte. Daraufhin wandte ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen zu. Jch verbrachte dort 2 Semester, 1 Semester an der Universität in Wien und hierauf wiederum 7 Semester an der Universität Erlangen (1. und 2. Verbandsexamen). Jch besitze die bayerische Staatsangehörigkeit.